

09/600277 3630

PCT

1761

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

5050 Kasse
1700
RECEIVED
9. August 1999

<p>(51) Internationale Patentklassifikation⁶ : A22C 13/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/40797 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. August 1999 (19.08.99)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/00801 (22) Internationales Anmeldedatum: 6. Februar 1999 (06.02.99) (30) Prioritätsdaten: 198 05 925.6 13. Februar 1998 (13.02.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): KALLE NALO GMBH & CO. KG [DE/DE]; Rheingastrasse 190-196, D-65203 Wiesbaden (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HAMMER, Klaus-Dieter [DE/DE]; An der Hasenquelle 25, D-55120 Mainz (DE). GROLIG, Gerhard [DE/DE]; Gartenstrasse 6, D-64546 Mörfelden-Walldorf (DE). AHLERS, Michael [DE/DE]; Im Münchfeld 13, D-55122 Mainz (DE). (74) Anwälte: ZOUNEK, Nikolai usw.; Patentanwaltskanzlei Zounek, Industriepark Kalle-Albert, Rheingastrasse 190, D-65203 Wiesbaden (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</p>	

(54) Title: SAUSAGE CASING WITH STARCH OR STARCH DERIVATIVES AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) Bezeichnung: WURSTHÜLLE MIT STÄRKE ODER STÄRKEDERIVATEN UND HERSTELLUNGSVERFAHREN

(57) Abstract

The invention relates to a seamless, tubular food casing. Said casing is shaped by blowing with a surface area ratio of 1 : 2 to 1 : 10 and is produced from a thermoplastic mixture comprising a) thermoplastic starch and/or a thermoplastic starch derivative and b) at least one other polymer obtained by polycondensation or polyaddition, the weight ratio a) : b) being 90 : 10 to 10 : 90. The thermoplastic mixture may also contain plasticisers, lubricants, fibres, fillers and/or cross-linking agents. The inventive casing is especially suitable for use as a plastic sausage casing.

(57) Zusammenfassung

Nahtlose, schlauchförmige Nahrungsmittelhülle, die in einem Flächenverhältnis von 1 : 2 bis 1 : 10 blasverformt ist, hergestellt aus einem thermoplastischen Gemisch, das a) thermoplastische Stärke und/oder ein thermoplastisches Stärkederivat und b) mindestens ein anderes, durch Polykondensation oder Polyaddition erhältliches Polymer umfaßt, wobei das Gewichtsverhältnis a) : b) im Bereich von 90 : 10 bis 10 : 90 liegt. Das thermoplastische Gemisch kann daneben noch Weichmacher, Gleitmittel, Fasern, Füllstoffe und/oder Vernetzer enthalten. Die Hülle ist besonders geeignet als künstliche Wursthülle.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidsschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

RECEIVED
SEP 29 2000
GROUP 1700**Wursthülle mit Stärke oder Stärkederivaten und Herstellungsverfahren**

Die Erfindung betrifft Wursthüllen aus Blends thermoplastischer Stärkederivate mit biologisch abbaubaren, hydrophilen, geschmeidigmachenden Polymeren sowie geeigneten anderen Zusatzstoffen und gegebenenfalls Vernetzungsmitteln.

Die meisten Wursthüllen bestehen aus Naturdarm, aber auch aus faserverstärkter regenerierter Cellulose, Kollagen oder synthetischen Polymeren. Cellulose und Kollagen sind zwar natürlichen Ursprungs, die Herstellung der Wursthüllen erfolgt jedoch in aufwendigen und umweltbelastenden Verfahren. Hüllen aus anderem Material, beispielsweise aus eiweiß- oder acrylatbeschichtetem Gewebe, haben dagegen nur eine geringe Bedeutung.

Von den bekannten Hüllen decken nur die aus Cellulosehydrat das gesamte Anwendungsspektrum ab. Kollagenhüllen haben für manche Anwendungen eine zu hohe Durchlässigkeit für Wasserdampf oder Sauerstoff. Die Hüllen aus synthetischen Polymeren sind zur Herstellung von Dauerwurst ungeeignet. Sie lassen sich zwar preiswert und einfach herstellen, beispielsweise durch Extrudieren, sind jedoch im Gegensatz zu den Cellulosehydrat- oder Kollagenhüllen nicht biologisch abbaubar.

Die in der EP-A 0 709 030 beschriebene, durch Extrusion von thermoplastischer Stärke hergestellte Wursthülle ist zwar biologisch abbaubar, weist aber noch immer Defizite auf. Sie ist insbesondere nicht ausreichend kochbeständig und neigt zum Verspröden nach Wasserbehandlung oder durch Weichmacherverlust.

Es bestand daher nach wie vor die Aufgabe, eine Nahrungsmittelhülle zu entwickeln, die sich aus natürlichen - möglichst nachwachsenden - Rohstoffen

mit einfachen und umweltschonenden Verfahren - möglichst nach einem Extrusionsverfahren - herstellen läßt und dabei gleichzeitig biologisch abbaubar oder mindestens kompostierbar ist. Die Hülle soll ausreichend permeabel und für praktisch alle Wurstarten, unter anderem also für die Herstellung von Koch- und Brühwürsten wie auch von Rohwürsten, verwendbar sein.

Gelöst wird die Aufgabe durch eine Mischung (Blend) aus thermoplastischer Stärke oder einem thermoplastischen Stärkederivat und einem oder mehreren synthetischen Polymeren. Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist somit eine nahtlose, schlauchförmige Nahrungsmittelhülle, die in einem Flächenverhältnis von 1:2 bis 1:10 blasverformt ist, hergestellt aus einem thermoplastischen Gemisch, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es a) thermoplastische Stärke und/oder ein thermoplastisches Stärkederivat und b) mindestens ein anderes, durch Polykondensation oder Polyaddition erhältliches Polymer umfaßt, wobei das Gewichtsverhältnis a):b) im Bereich von 90:10 bis 10:90 liegt.

Das thermoplastische Stärkederivat ist vorzugsweise ein Stärkeester, wie er in der DE-A 195 15 477 ausführlich beschrieben ist. Die Säurekomponente in dem Ester ist allgemein eine (C₂-C₁₀)Alkansäure, die vorzugsweise nicht oder nur wenig verzweigt ist. Ein besonders bevorzugtes und kostengünstiges Stärkealkanoat ist Stärkeacetat, insbesondere solches mit einem Substitutionsgrad von weniger als 3, speziell von 1,5 bis 2,4. Anders als die Stärke selbst sind Stärkeester, wie das Stärkeacetat, bereits als solche thermoplastisch und müssen nicht erst plastifiziert werden. Stärkeester mit einer längeren Alkylkette, beispielsweise Stärkehexanoate, -octanoate oder -decanoate, bewirken eine Veränderung der Geschmeidigkeit und Zähigkeit wie auch der Permeation der Nahrungsmittelhüllen. Durch Kombinieren verschiedener Stärkeester lassen sich Hüllen mit ganz speziellen Eigenschaften herstellen. Auch thermoplastische Stärkederivate, die kationische quarternäre Seitengruppen mit hydro-

phoben (C_2 - C_{18})Alkylgruppen, vorzugsweise (C_2 - C_{12})Alkylgruppen, aufweisen, sind geeignet.

5 Es hat sich gezeigt, daß Nahrungsmittelhüllen, die nur aus thermoplastischer Stärke und/oder thermoplastischen Stärkederivaten bestehen, noch nicht das gewünschte Maß an Dehnbarkeit, Festigkeit, Zähigkeit, Geschmeidigkeit, vor allem aber an Stabilität gegenüber heißem oder kochendem Wasser aufweisen. Die Eigenschaften der Hülle ließen sich auch dann nicht wesentlich verbessern, wenn der thermoplastischen Stärke oder dem thermoplastischen Stärkederivat
10 noch verschiedene niedermolekulare Stoffe, wie Gleitmittel, Weichmacher und Füllstoffe, zugesetzt wurden. Überraschenderweise wurde gefunden, daß eine wesentliche Verbesserung erst dann eintritt, wenn die thermoplastische Stärke bzw. das Stärkederivat mit anderen, durch Polykondensation oder Polyaddition erhältlichen, für Lebensmittelverpackungen unbedenklichen Polymeren abgemischt ist.
15

Das durch Polykondensation erhältliche Polymer ist vorzugsweise ein Homo- oder Copolymer mit Hydroxycarbonsäure-Einheiten. Besonders bevorzugt ist es ein Polylactid, Poly(3-hydroxy-propionsäure), Poly(3-hydroxy-buttersäure),
20 Poly(4-hydroxy-buttersäure), Polycaprolacton, Polyester-urethane, Polyether-urethane und Polyester-ether-urethane, Polyalkylencarbonate der Formel $-[CHR^1-CHR^2-O-CO-O-]_n$, wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder einen (C_1 - C_4)Alkylrest stehen und n eine ganze Zahl von 10 bis 5.000 ist. Besonders geeignete Polyalkylencarbonate sind Polyethylen-
25 carbonat ($R^1 = R^2 = H$) und Polypropylencarbonat sowie Gemische davon. Die Polyalkylencarbonate sind beispielsweise in der WO 96/35746 beschrieben. Ein bevorzugtes Polymer, das durch Polyaddition erhältlich ist, stellt Polyvinylacetat dar. Die Polykondensations- oder Polyadditionsprodukte lassen sich nach bekannten Verfahren synthetisch herstellen. Sie sind üblicherweise nicht oder
30 nur sehr gering vernetzt. Ihr mittleres Molekulargewicht M_w beträgt allgemein 20.000 bis 2.000.000, bevorzugt 100.000 bis 1.000.000. Es wird angenommen,

daß die Polykondensate eine Art von Matrix bilden, in der sich die thermoplastische und damit destrukturierte Stärke bzw. das Stärkederivat gleichmäßig verteilt.

- 5 Das Gewichtsverhältnis der Komponenten a):b) beträgt bevorzugt 20:80 bis 80:20, besonders bevorzugt 40:60 bis 60:40.

10 Neben den Komponenten a) und b) kann das thermoplastische Gemisch noch weitere nieder- oder hochmolekulare Bestandteile enthalten, die insbesondere als Weichmacher oder Gleitmittel dienen oder die Verträglichkeit der Komponenten miteinander verbessern. Durch die weiteren Bestandteile kann die Homogenität oder Fließfähigkeit des extrudierbaren thermoplastischen Gemisches gegebenenfalls noch weiter verbessert werden. Als Weichmacher eignen sich besonders Glycerin, Diglycerin, Sorbit, Polyethylenglykol (PEG), Citronensäuretriethylester, Acetyl-citronensäuretriethylester, Glycerintriacetat, Phthal-
15 säureester (speziell Dimethylphthalat, Diethylphthalat und Dibutylphthalat) sowie Sorbit-mono- und diester. Der Anteil an Weichmacher(n) beträgt bis zu 30 Gew.-%, bevorzugt bis zu 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des thermoplastischen Gemisches. Gleitmittel, die die Homogenität des
20 thermoplastischen Gemisches verbessern, sind insbesondere pflanzliche Fette oder Öle, synthetische Triglyceride, Lecithine, ethoxylierte Fettalkohole oder Wachse. Der Anteil der Gleitmittel beträgt bis zu 12 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches.

25 Die erfindungsgemäße Hülle kann schließlich noch mit Fasern verstärkt sein. Allgemein sind die Fasern relativ kurz (durchschnittlich etwa 0,1 bis 3 mm, bevorzugt 0,2 bis 1,5 mm). Damit die Hülle biologisch abbaubar und somit kompostierbar bleibt, sind Fasern aus Baumwoll-Linters, Holzzellstoff, aus regenerierter Cellulose ("Regeneratfasern"), aus Hanf, Flachs, Sisal oder Jute beson-
30 ders geeignet. Der Anteil an Fasern kann bis zu 25 Gew.-% betragen.

Vorzugsweise liegt der Faseranteil bei 2 bis 15, insbesondere bei 5 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches. Die Fasern werden in dem thermoplastischen Gemisch bzw. der daraus hergestellten extrudierbaren Schmelze gleichmäßig verteilt.

5

Die Hülle kann entweder anstelle der Fasern oder zusätzlich noch Füllstoffe enthalten. Als Füllstoffe bieten sich beispielsweise Calciumcarbonat, Talkum, Kaolin oder Anhydrit (= Calciumsulfat) an. Der Anteil an Füllstoffen kann bis zu 12 Gew.-% betragen, bevorzugt liegt er jedoch bei 2 bis 8 Gew.-%, besonders
10 bevorzugt bei 4 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des thermoplastischen Gemisches.

Für Hüllen mit einer besonders hohen Stabilität gegenüber heißem oder kochendem Wasser hat es sich als günstig erwiesen, dem thermoplastischen
15 Gemisch noch Vernetzungsmittel hinzuzufügen. Geeignete Vernetzungsmittel sind beispielsweise Dicarbonsäuren, Di- oder Triisocyanate (besonders Hexamethylendiisocyanat), Dialdehyde (besonders Glyoxal), Diepoxide, Diimine oder Silane bzw. Siloxane mit Vinylgruppe(n), beispielsweise Vinyl-trimethyl-silan. Der Vernetzer wird vorzugsweise erst dann zugesetzt, wenn die übrigen
20 Komponenten des Gemisches bereits aufgeschmolzen sind. Der Anteil an Vernetzer(n) beträgt bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des thermoplastischen Gemisches.

25

Die Herstellung von thermoplastisch verarbeitbarer Stärke ist bekannt und in den WO 90/05161 und 90/10019 beschrieben. Bei der Plastifizierung wird die Helixstruktur der nativen Stärke aufgehoben. Die Stärke liegt danach in amorphem Zustand vor. Die Plastifizierung erfolgt allgemein durch Erhitzen und Zuführen mechanischer Energie, beispielsweise durch längere thermische
30 Behandlung in einem Knetter oder einem Ein- bzw. Zweischnellenextruder. Damit die Stärke unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur schmilzt, sind Zusätze

notwendig, wie Wasser, 1,3-Butandiol, Glycerin, Diglycerin, N,N-Dimethylharnstoff, Sorbit oder Citrat. Beim Plastifizieren mit Wasser werden etwa 20 bis 25 Gew.-% Wasser, vorzugsweise etwa 17 Gew.-% Wasser hinzugefügt, jeweils bezogen auf das Gewicht der nativen Stärke. Dabei wird eine Temperatur von etwa 100 bis 130 °C eingehalten. Beim Plastifizieren mit Glycerin haben sich ein Anteil von 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 16 Gew.-%, wiederum jeweils bezogen auf das Gewicht der nativen Stärke, und eine Temperatur von 150 bis 170 °C als günstig erwiesen. Durch diese Behandlung wird der Anteil der kristallinen Stärke auf 5 Gew.-% oder noch darunter gesenkt.

Das thermoplastische Gemisch läßt sich in üblichen Apparaturen, beispielsweise in einem Zweischnellenknetter, aus den genannten Komponenten herstellen. Zur Bildung einer homogenen, thermoplastischen Schmelze aus dem Gemisch hat sich eine Temperatur von 90 bis 200 °C, bevorzugt von 120 bis 180 °C, als günstig erwiesen. Die Schmelze kann extrudiert, nach dem Abkühlen zerkleinert und als Granulat oder in ähnlicher Form zwischengelagert, ebenso gut auch direkt zu einer Nahrungsmittelhülle verarbeitet werden. Der aus der beschriebenen Schmelze hergestellte Schlauch wird dann im Blasformverfahren mit Luft aufgeblasen und dabei längs und quer verstreckt in einem Flächenverhältnis von 1:2 bis 1:10, bevorzugt 1:3 bis 1:5. Erst durch die Verstreckung erhalten die Schläuche die optimale Festigkeit, Dehnung, Kalibrierhaltung und Schrumpf. Wie stark ausgeprägt jede dieser Eigenschaften ist, hängt primär von der Zusammensetzung des thermoplastischen Gemisches ab. So lassen sich die Nahrungsmittelhüllen durch gezielte Auswahl der Komponenten des thermoplastischen Gemisches, der Verstreckungsbedingungen und der Art der Nachbehandlung den unterschiedlichsten Anforderungen anpassen. Gegebenenfalls können die blasverformten Hüllen auch noch teilweise thermofixiert werden.

In einem weiteren Verfahrensschritt können die schlauchförmigen Hüllen innen und/oder außen präpariert werden, um sie für die verschiedenen Verwendungen

als Wursthülle noch besser geeignet zu machen. Dafür lassen sich die meisten der flüssigen Präparationen, die auch für die Veredelung von Cellulosehydrathüllen üblich sind, in entsprechend angepaßter Konzentration einsetzen. So ist es besonders günstig, die innere Oberfläche einer für Dauerwurst vorgesehenen Hülle mit Eiweiß (bevorzugt Casein, Gelatine, Sojaprotein oder Weizenprotein) zu überziehen. Das Eiweiß wird dabei üblicherweise mit einem Aldehyd an die Oberfläche der Hülle gebunden. Durch den Einsatz von Harzen oder durch den Zusatz von Trennmitteln zum Eiweiß/Aldehyd kann die Schälbarkeit der Wursthülle eingestellt werden. Die Haftung der Hülle am Wurstbrät läßt sich mit bekannten Rezepturen bis zu einer starken Trennwirkung reduzieren (das ist beispielsweise erforderlich im Fall der Thüringer Blutwurst).

Geeignete Außenpräparationen sind ebenfalls bereits von Cellulosehüllen bekannt. Durch Behandeln der äußeren Oberfläche der Hülle mit einer solchen Präparation lassen sich insbesondere Schimmelresistenz, Oberflächenrauigkeit und Bedruckbarkeit einstellen.

Die erfindungsgemäße Nahrungsmittelhülle kann in ihren Eigenschaften so weit variiert werden, daß sie einer Cellulose- oder auch einer Kunststoffhülle entspricht. Sie läßt sich nach einfachen und umweltfreundlichen Verfahren herstellen. Ihre guten Quell- und Schrumpfeigenschaften bewirken, daß sie jederzeit straff am Wurstbrät anliegt und daß sich auch beim langsamen Abtrocknen keine Falten bilden. Durch die Wahl der Komponenten kann die Permeabilität der Hülle für Wasser, Wasserdampf und Sauerstoff exakt eingestellt werden. Überraschenderweise ist die Hülle sogar durchlässig für Rauch, so daß sie auch für geräucherte Wurstsorten (beispielsweise Salami) gut geeignet ist. Die zur Herstellung der Hülle eingesetzte Stärke gehört darüber hinaus zu den besonders günstigen nachwachsenden Rohstoffen.

Die erfindungsgemäße Hülle kann schließlich auch noch mit einem - bevorzugt weitmaschigen - Netz umgeben werden, das dem fertigen Produkt ein besonders ansprechendes Aussehen verleiht. Es besteht aus einem zur Umhüllung von Würsten bekannten Schlauchnetz, das dem Umfang des Trägerschlauches angepaßt ist. Die Stärke soll mindestens mm betragen, damit sich das Netz deutlich abhebt. Verwendet werden die unterschiedlichsten Maschenformen: dreieckig, sechseckig, quadratisch, rautenförmig, rund oder oval. Die Maschen selbst werden aus einzelnen oder miteinander verschlungenen Fäden gebildet und bestehen gewöhnlich aus Textilfäden, bevorzugt aus einem Material, das dem des Trägerschlauches ähnelt. Im Gegensatz zu dem aus der DE-A 39 07 951 bekannten Netz ist kein Kleber mehr notwendig, da sich die erfindungsgemäße Hülle der Netzstruktur anpaßt und so die gewünschte Haftung gewährleistet.

In den folgenden Beispielen sind Prozente als Gewichtsprozente zu verstehen, soweit nicht anders angegeben.

Beispiel 1:

a) Herstellung thermoplastischer Stärke

100 kg Kartoffelstärke wurden unter vermindertem Druck auf einen Wassergehalt von weniger als 0,3 % im Vakuum getrocknet und mit 50 kg Glycerin (99 %ig) in einem Knetter bei 160 bis 190 °C geschmolzen und gut durchmischt. Zur Aufhebung der Helixstruktur der Stärke wurde die Schmelze für etwa 2 h bei 170 °C gehalten. Sie wurde dann extrudiert und granuliert. Beim anschließenden Lagern des Granulats blieb die Stärke im amorphen und damit thermoplastischen Zustand.

b) Herstellung einer unverstärkten, nahtlosen Nahrungsmittelhülle:

75 kg des unter a) beschriebenen Granulats (50 kg Stärke + 25 kg Glycerin) wurden mit 50 kg Polycaprolacton, 3 kg Sonnenblumenöl und 3 kg Hexamethylen-diisocyanat gemischt. Die gleichmäßig miteinander vermischten

Komponenten wurden in einem Extruder bei 150 °C geschmolzen. Anschließend wurde die Schmelze durch eine Ringdüse extrudiert. Der Durchmesser der Ringdüse war so gewählt, daß nach dem Blasverformen im Flächenverhältnis 1:10 ein Schlauch mit einem Durchmesser von 60 mm
5 (= Kaliber 60) und einer Wanddicke von 80 µm erhalten wurde.

Die Schläuche sind beständig in Wasser, quellen jedoch darin und schrumpfen wieder beim Trocknen. Sie können in Form von einseitig abgebundenen Abschnitten oder in aufgestockter Form als sogenannte "Raupen" auf die Füllvorrichtung aufgesetzt werden. Sie sind insbesondere als Hüllen für Dauerwurst,
10 (d.h. für eine Rohwurst mit besonders hohem Reifegrad) geeignet.

Im gewässerten Zustand wurde ein Platzdruck von 25 bis 35 kilo-Pascal (kPa) erreicht. Die statische Dehnung bei 15 kPa Innendruck lag bei 68 bis 76 mm.

15 Die Hüllen wurden mit Salamibrät gefüllt. Die Haftung am Brät war gering (Schälbarkeit nach 2 Wochen: "1" auf einer Werteskala von 1 bis 6, wobei "1" für "sehr leicht schälbar" und "6" für "übermäßig starke Haftung, Hülle kann nicht zerstörungsfrei abgezogen werden" steht).

20 Zur Erhöhung der Bräthaftung wurde daher eine Eiweiß-(Casein)/Glyoxal-Innenpräparation aufgetragen, wie sie bei Cellulosehydratschläuchen üblich ist.

Beispiel 2:

Es wurde ein Blend hergestellt aus 50 kg Stärkeacetat mit einem Substitutionsgrad von 2,2 und einer Molmasse von 580 g/mol, die mit 50 kg Polyethylencarbonat mit einem Molekulargewicht M_w von 500.000 vermischt und mit
25 15 kg Citronensäuretriethylester versetzt wurden. Diese Mischung wurde mit 8 kg thermoplastischer Stärke, 5 kg 1,2;5,6-Diepoxy-hexan (Hexamethylen-diepoxyd) und 5 kg ethoxyliertem Octadecanol (Stearylalkohol), durchschnittlich
30 12 Ethylenoxid-Einheiten, versetzt.

5 Dieses Gemisch wurde in einem Zweischnckenextruder bei 150 bis 170 °C geschmolzen, gut durchmischt und anschließend durch eine Ringdüse extrudiert, deren Abmessungen so gewählt waren, daß nach Blasverformung im Flächenverhältnis 1:8 ein Schlauch von Kaliber 70 mit einer Wanddicke von 90 µm erhalten wurde.

Der so hergestellte Schlauch war brühbeständig; er quoll in Wasser und schrumpfte wieder beim Trocknen.

10 Im gewässerten Zustand wurde ein Platzdruck von 38 bis 42 kPa erreicht. Die statische Dehnung bei 15 kPa Innendruck lag bei 76 bis 80 mm.

15 Einseitig abgebundene oder geraffte Abschnitte waren zur Herstellung von Dauer- und Brühwurst geeignet. Die Schälbarkeit war bei beiden Brätsorten gut (Bewertung: 2).

Beispiel 3 (Herstellung einer faserverstärkten Hülle):

20 Ein Blend aus 50 kg Stärkeacetat, 15 kg Citronensäuretriethylester und 50 kg Polyethylencarbonat wurde mit 10 kg Flachsfasern einer Länge von 0,2 bis 1,5 mm gleichmäßig in der Schmelze vermischt. Bei 160 bis 180 °C wurde die Schmelze durch eine Ringdüse extrudiert und blasverformt (Flächenstreckverhältnis 1:6), so daß ein Schlauch von Kaliber 60 erhalten wurde. Die gewässerten Schläuche erreichten einen Platzdruck von 60 bis 65 kPa und eine statische Dehnung von 65 bis 70 mm bei 21 kPa Innendruck.

25 Die Hüllen waren für Brüh- und Dauerwurst einsetzbar. Sie erreichten ein Füllkaliber von 66 bis 68 mm und ließen sich gut abschälen.

Beispiel 4:

30 Ein Polymerblend wie im Beispiel 1 beschrieben wurde in der Schmelze mit 12 % Baumwoll-Linters gleichmäßig vermischt, extrudiert und blasverformt

durch eine Ringdüse, so daß bei einer Längs- und Querverstreckung im Flächenverhältnis von 1:10 ein Schlauch von Kaliber 50 erhalten wurde.

5 Im gewässerten Zustand wurde ein Platzdruck von 60 bis 68 kPa und eine statische Dehnung von 56 bis 62 mm bei 21 kPa Innendruck gemessen.

Das Füllkaliber lag in Fall von Brüh- und Dauerwurst bei 57 bis 62 mm. Die Schälbarkeit war gut.

10

-.-.-

Patentansprüche

1. Nahtlose, schlauchförmige Nahrungsmittelhülle, die in einem Flächenverhältnis von 1:2 bis 1:10 blasverformt ist, hergestellt aus einem thermoplastischen Gemisch, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es a) thermoplastische Stärke und/oder ein thermoplastisches Stärkederivat und b) mindestens ein anderes, durch Polykondensation oder Polyaddition erhältliches Polymer umfaßt, wobei das Gewichtsverhältnis a):b) im Bereich von 90:10 bis 10:90 liegt.
2. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Stärkederivat ein Stärkeester, bevorzugt ein Stärkealkanoat, besonders bevorzugt Stärkeacetat, ist.
3. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das durch Polykondensation erhältliche Polymer ein Homo- oder Copolymer mit Hydroxycarbonsäure-Einheiten, bevorzugt ein Polylactid, eine Poly(3-hydroxy-propionsäure), eine Poly(3-hydroxy-buttersäure), eine Poly(4-hydroxy-buttersäure), Polycaprolacton, ein Polyesterurethan, ein Polyether-urethan, ein Polyester-ether-urethan oder ein Polyalkylencarbonat der Formel $-\text{CHR}^1-\text{CHR}^2-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$]_n ist, wobei R¹ und R² unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder einen (C₁-C₄)Alkylrest stehen und n für eine ganze Zahl von 10 bis 5.000 steht.
4. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis a):b) im Bereich von 20:80 bis 80:20, bevorzugt im Bereich von 40:60 bis 60:40, liegt.
5. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Gemisch minde-

- stens einen Weichmacher, vorzugsweise Glycerin, Diglycerin, Sorbit, Polyethylenglykol, Citronensäuretriethylester, Acetyl-citronensäuretriethylester, Glycerintriacetat, einen Phthalsäureester oder Sorbit-mono- oder -diester. enthält, wobei der Anteil an Weichmacher(n) bis zu 30 Gew.-%, bevorzugt bis zu 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des thermoplastischen Gemisches, beträgt.
- 5
6. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Gemisch mindestens ein Gleitmittel, bevorzugt ein pflanzliches Fett oder ein pflanzliches Öl, ein synthetisches Triglycerid, Lecithin, einen ethoxylierten Fettalkohol oder ein Wachs, enthält, wobei der Anteil an Gleitmittel(n) bis zu 12 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des thermoplastischen Gemisches, beträgt.
- 10
- 15
7. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Gemisch mit Fasern, bevorzugt Fasern aus Baumwoll-Linters, Holzzellstoff, aus regenerierter Cellulose, aus Hanf, Flachs, Sisal oder Jute, vermischt ist, wobei der Anteil an Fasern bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 15, besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches, beträgt.
- 20
- 25
8. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Gemisch Füllstoffe, bevorzugt Calciumcarbonat, Talkum, Kaolin oder Anhydrit, enthält, wobei der Anteil an Füllstoffen bis zu 12 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 4 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches, beträgt.
- 30

- 5 9. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Gemisch mindestens ein Vernetzungsmittel, bevorzugt eine Dicarbonsäure, ein Di- oder Triisocyanat, ein Dialdehyd, ein Diepoxid, ein Diimin oder ein Silan bzw. Siloxan mit Vinylgruppe(n), enthält, wobei der Anteil an Vernetzer(n) bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches, beträgt.
- 10 10. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit einer Innen- und/oder Außenpräparation versehen ist.
- 15 11. Verfahren zur Herstellung der Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Gemisch durch eine Ringdüse extrudiert und in einem Flächenverhältnis von 1:2 bis 1:10 blasverformt wird.
- 20 12. Verwendung der Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 als künstliche Wursthülle.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/00801

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A22C13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 A22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 709 030 A (HOECHST AG) 1 May 1996 cited in the application see column 2, line 8 - column 3, line 24 see column 3, line 41 - line 59; claims 1-10	1-12
Y	US 3 329 509 A (A. JULIUS) 4 July 1967 see column 1, line 64 - column 2, line 25 see column 2, line 51 - column 3, line 10; claim 1	1-12
Y	EP 0 820 698 A (WOLFF WALSRODE AG) 28 January 1998 see page 3, line 45 - page 5, line 36; claims 1-9	1-12
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 June 1999

Date of mailing of the international search report

05/07/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Permentier, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/00801

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>W0 92 19680 A (NOVAMONT S.P.A.) 12 November 1992 see page 10, paragraph 3 - page 11, paragraph 1 see page 12, paragraph 2 see page 19, paragraph 4 - page 21, paragraph 3 see page 21, paragraph 6 - page 23, paragraph 2; claims 1-26 -----</p>	1-12
A	<p>DE 195 15 477 A (BUNA SOW OLEFINVERBUND GMBH) 31 October 1996 cited in the application see claims 1-8 -----</p>	1
A	<p>CH 313 774 A (A. WINTERBERG) 15 June 1956 see the whole document -----</p>	1
A	<p>CH 303 515 A (KALLE & CO. AG) 1 February 1955 see the whole document -----</p>	1
A	<p>US 4 784 863 A (S. LUSTIG) 15 November 1988 -----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/00801

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 709030 A	01-05-1996	DE 4438961 A JP 8228666 A	02-05-1996 10-09-1996
US 3329509 A	04-07-1967	NONE	
EP 820698 A	28-01-1998	DE 19630236 A CA 2211273 A	29-01-1998 26-01-1998
WO 9219680 A	12-11-1992	EP 0525245 A IT 1245485 B IT 1256693 B IT 1263114 B AT 155161 T AU 658180 B AU 1650992 A AU 658207 B AU 2058292 A BR 9205258 A CA 2074649 A CA 2084994 A CN 1071588 A CN 1077966 A, B DE 9219021 U DE 69220754 D DE 69220754 T DE 539541 T DK 539541 T EP 0539541 A ES 2103943 T FI 925978 A GR 3024078 T JP 5228205 A JP 2527523 B JP 6502676 T KR 9608112 B LV 12151 A LV 12151 B RU 2095379 C SK 390192 A RU 2089151 C US 5286770 A US 5412005 A AT 127034 T DE 69204351 D DE 69204351 T DK 512360 T EP 0512360 A ES 2077280 T GR 3017583 T JP 5123550 A PL 174799 B US 5534150 A AT 165385 T DE 69318058 D DE 69318058 T EP 0560244 A ES 2116364 T IL 104942 A	03-02-1993 20-09-1994 12-12-1995 30-07-1996 15-07-1997 06-04-1995 21-12-1992 06-04-1995 04-02-1993 27-07-1993 02-02-1993 04-11-1992 05-05-1993 03-11-1993 27-02-1997 14-08-1997 04-12-1997 30-01-1997 15-09-1997 05-05-1993 01-10-1997 31-12-1992 31-10-1997 07-09-1993 28-08-1996 24-03-1994 20-06-1996 20-10-1998 20-12-1998 10-11-1997 07-12-1994 10-09-1997 15-02-1994 02-05-1995 15-09-1995 05-10-1995 11-04-1996 18-09-1995 11-11-1992 16-11-1995 31-12-1995 21-05-1993 30-09-1998 09-07-1996 15-05-1998 28-05-1998 10-09-1998 15-09-1993 16-07-1998 10-06-1997

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/00801

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19515477 A	31-10-1996	NONE	
CH 313774 A		NONE	
CH 303515 A		NONE	
US 4784863 A	15-11-1988	AU 2517588 A CA 1328768 A DK 635188 A EP 0319732 A FI 885233 A JP 1168229 A US 4915963 A US 5047253 A	01-06-1989 26-04-1994 31-05-1989 14-06-1989 31-05-1989 03-07-1989 10-04-1990 10-09-1991

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00801

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 A22C13/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 A22C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 709 030 A (HOECHST AG) 1. Mai 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 2, Zeile 8 - Spalte 3, Zeile 24 siehe Spalte 3, Zeile 41 - Zeile 59; Ansprüche 1-10	1-12
Y	US 3 329 509 A (A. JULIUS) 4. Juli 1967 siehe Spalte 1, Zeile 64 - Spalte 2, Zeile 25 siehe Spalte 2, Zeile 51 - Spalte 3, Zeile 10; Anspruch 1	1-12
Y	EP 0 820 698 A (WOLFF WALSRÖDE AG) 28. Januar 1998 siehe Seite 3, Zeile 45 - Seite 5, Zeile 36; Ansprüche 1-9	1-12



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. Juni 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/07/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Permentier, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00801

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 92 19680 A (NOVAMONT S.P.A.) 12. November 1992 siehe Seite 10, Absatz 3 - Seite 11, Absatz 1 siehe Seite 12, Absatz 2 siehe Seite 19, Absatz 4 - Seite 21, Absatz 3 siehe Seite 21, Absatz 6 - Seite 23, Absatz 2; Ansprüche 1-26 ---	1-12
A	DE 195 15 477 A (BUNA SOW OLEFINVERBUND GMBH) 31. Oktober 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-8 ---	1
A	CH 313 774 A (A. WINTERBERG) 15. Juni 1956 siehe das ganze Dokument ---	1
A	CH 303 515 A (KALLE & CO. AG) 1. Februar 1955 siehe das ganze Dokument ---	1
A	US 4 784 863 A (S. LUSTIG) 15. November 1988 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00801

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 709030 A	01-05-1996	DE 4438961 A JP 8228666 A	02-05-1996 10-09-1996
US 3329509 A	04-07-1967	KEINE	
EP 820698 A	28-01-1998	DE 19630236 A CA 2211273 A	29-01-1998 26-01-1998
WO 9219680 A	12-11-1992	EP 0525245 A IT 1245485 B IT 1256693 B IT 1263114 B AT 155161 T AU 658180 B AU 1650992 A AU 658207 B AU 2058292 A BR 9205258 A CA 2074649 A CA 2084994 A CN 1071588 A CN 1077966 A,B DE 9219021 U DE 69220754 D DE 69220754 T DE 539541 T DK 539541 T EP 0539541 A ES 2103943 T FI 925978 A GR 3024078 T JP 5228205 A JP 2527523 B JP 6502676 T KR 9608112 B LV 12151 A LV 12151 B RU 2095379 C SK 390192 A RU 2089151 C US 5286770 A US 5412005 A AT 127034 T DE 69204351 D DE 69204351 T DK 512360 T EP 0512360 A ES 2077280 T GR 3017583 T JP 5123550 A PL 174799 B US 5534150 A AT 165385 T DE 69318058 D DE 69318058 T EP 0560244 A ES 2116364 T IL 104942 A	03-02-1993 20-09-1994 12-12-1995 30-07-1996 15-07-1997 06-04-1995 21-12-1992 06-04-1995 04-02-1993 27-07-1993 02-02-1993 04-11-1992 05-05-1993 03-11-1993 27-02-1997 14-08-1997 04-12-1997 30-01-1997 15-09-1997 05-05-1993 01-10-1997 31-12-1992 31-10-1997 07-09-1993 28-08-1996 24-03-1994 20-06-1996 20-10-1998 20-12-1998 10-11-1997 07-12-1994 10-09-1997 15-02-1994 02-05-1995 15-09-1995 05-10-1995 11-04-1996 18-09-1995 11-11-1992 16-11-1995 31-12-1995 21-05-1993 30-09-1998 09-07-1996 15-05-1998 28-05-1998 10-09-1998 15-09-1993 16-07-1998 10-06-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00801

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19515477	A	31-10-1996	KEINE		
CH 313774	A		KEINE		
CH 303515	A		KEINE		
US 4784863	A	15-11-1988	AU	2517588 A	01-06-1989
			CA	1328768 A	26-04-1994
			DK	635188 A	31-05-1989
			EP	0319732 A	14-06-1989
			FI	885233 A	31-05-1989
			JP	1168229 A	03-07-1989
			US	4915963 A	10-04-1990
			US	5047253 A	10-09-1991